

008622604

WPI Acc No: 1991-126634/199118

XRAM Acc No: C91-054498

XRPX Acc No: N91-097449

**Best Available Copy**

**Ink for thermal jet printing - contg. oxo anion to prevent kogation**

Patent Assignee: HEWLETT-PACKARD CO (HEWP )

Inventor: HALKO D J

Number of Countries: 007 Number of Patents: 007

Patent Family:

| Patent No   | Kind | Date     | Applicat No | Kind | Date     | Week     |
|-------------|------|----------|-------------|------|----------|----------|
| EP 425150   | A    | 19910502 | EP 90311216 | A    | 19901012 | 199118 B |
| JP 3160070  | A    | 19910710 | JP 90290573 | A    | 19901026 | 199134   |
| US 5062892  | A    | 19911105 | US 89428282 | A    | 19891027 | 199147   |
| EP 425150   | A3   | 19920617 | EP 90311216 | A    | 19901012 | 199333   |
| EP 425150   | B1   | 19950322 | EP 90311216 | A    | 19901012 | 199516   |
| DE 69018006 | E    | 19950427 | DE 618006   | A    | 19901012 | 199522   |
|             |      |          | EP 90311216 | A    | 19901012 |          |
| SG 9590976  | A    | 19951222 | SG 9590976  | A    | 19950530 | 199611   |

Priority Applications (No Type Date): US 89428282 A 19891027

Cited Patents: NoSR.Pub; DE 3132247; EP 224909

Patent Details:

| Patent No | Kind | Lan Pg | Main IPC | Filing Notes |
|-----------|------|--------|----------|--------------|
|-----------|------|--------|----------|--------------|

|           |   |  |  |  |
|-----------|---|--|--|--|
| EP 425150 | A |  |  |  |
|-----------|---|--|--|--|

Designated States (Regional): DE FR GB IT

|           |      |   |             |  |
|-----------|------|---|-------------|--|
| EP 425150 | B1 E | 7 | C09D-011/00 |  |
|-----------|------|---|-------------|--|

Designated States (Regional): DE FR GB IT

|             |   |  |             |                           |
|-------------|---|--|-------------|---------------------------|
| DE 69018006 | E |  | C09D-011/00 | Based on patent EP 425150 |
|-------------|---|--|-------------|---------------------------|

|            |   |  |  |                                 |
|------------|---|--|--|---------------------------------|
| SG 9590976 | A |  |  | Previous Publ. patent EP 425150 |
|------------|---|--|--|---------------------------------|

Abstract (Basic): EP 425150 A

A new ink for thermal ink jet printing comprises a vehicle (V), dye (D) and is characterised by the presence of at least one oxo anion, pref. phosphate, polyphosphate, phosphate ester, arsenate, molybdate, sulphate, sulphite or oxalate, at 9 mg.l to 14 wt.%, pref. 0.01-1 wt.%. A new method of reducing kogation (ink breakdown and fouling of the resistor surface on repeated heating) is an ink for thermal ink jet printing via the disclosed addn. is also claimed.

The vehicle pref. comprises at least one glycol and water, more pref. up to 10 wt.% diethylene glycol and the balance water, or at least one pyrrolidone and water, more pref. up to 10 wt.% 2-pyrrolidone and the balance water. The ink comprises about 1-12 wt.% anionic or cationic dye. As oxo anions, pref. among phosphates are dibasic, monobasic and diphosphate anions. Among phosphate esters, mono- and di-organo phosphate esters are pref.

USE/ADVANTAGE - The invention relates to ink jet printers commonly used in association with computers. The ink has reduced kogation hence shows improved performance with repeated use; this can be recognised as eliminating the redn. in drop vol. with repeated firings which occurs without the addn.

Dwg.0/2

Abstract (Equivalent): EP 425150 B

An ink for thermal ink-jet printing comprising a vehicle consisting of at least one water-miscible organic cpd. and water, the vehicle having dissolved therein, from 1-12% by wt. based on the wt. of the ink of an anionic or cationic dye and from 0.0009-14% by wt. based on the wt. of the ink of an oxo-anion selected from the gp. consisting of phosphate, diphosphate, monomethyl phosphate, dimethyl phosphate, arsenate, molybdate, sulphite and oxalate.

Dwg.0/2

Abstract (Equivalent): US 5062892 A

Ink comprises a vehicle, on anionic dye and oxo anion(s) of phosphates, polyphosphates, phosphate esters, arsenate, molybdate, sulphate, sulphite and oxalate. The ink contains 9 mg/L - 14 wt. % of

the oxo anion. The vehicle pref. comprises glycol(s) and water or up to 10 wt. % 2-pyrrolidone and water. The ink contains 1-12 wt. % of dye. The phosphate is in the form of di or mono-basic or diphosphate anions. The phosphate ester is a mono- or di- organo phosphate ester.

USE/ADVANTAGE - Thermal ink jet printing. The ink reduces kogation. (5pp)

## ⑫ 公開特許公報(A) 平3-160070

⑤ Int. Cl.<sup>3</sup> 識別記号 庁内整理番号 ⑬ 公開 平成3年(1991)7月10日  
 C 09 D 11/00 P S Z 7038-4 J  
 B 41 J 2/01  
 C 09 D 11/02 P T F A 7038-4 J  
 P T G B 7038-4 J  
 P T H C 7038-4 J  
 8703-2C B 41 J 3/04 1 0 1 Y  
 審査請求 未請求 請求項の数 4 (全6頁)

⑭ 発明の名称 インク組成物

⑰ 特 願 平2-290573

⑱ 出 願 平2(1990)10月26日

優先権主張 ⑲ 1989年10月27日 ⑳ 米国(US) ㉑ 428,282

⑳ 発 明 者 デイビッド・ジェイ・ アメリカ合衆国オレゴン州コーバリス ノース・ウエス  
 ハルコ ト・アンゲリカ・ドライブ 2903  
 ㉒ 出 願 人 ヒューレット・パツカ アメリカ合衆国カリフォルニア州パロアルト ハノーバ  
 ード・カンパニー ー・ストリート 3000  
 ㉓ 代 理 人 弁理士 長谷川 次男

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

インク組成物

## 2. 特許請求の範囲

(1) ビヒクルと染料を含むサーマル・インク  
 ジェット・プリンティングのためのインク組  
 成物において、

少なくとも1種のオキソ陰イオンを含むこ  
 とを特徴とするインク組成物。

(2) 請求の範囲第1項記載のインク組成物にお  
 いて、前記少なくとも1種のオキソ陰イオン  
 は、リン酸塩、ポリリン酸塩、リン酸エステ  
 ル、ヒ酸塩、モリブデン酸塩、硫酸塩、亜硫  
 酸塩、シュウ酸塩の群から選ばれるものであ  
 ることを特徴とするインク組成物。

(3) 請求項第2項記載のインク組成物において、  
 前記リン酸塩は二塩基性、一塩基性または二  
 リン酸の陰イオンであることを特徴とするイ  
 ンク組成物。

(4) 請求項第2項記載のインク組成物において、  
 前記リン酸エステルはモノオルガノまたはジ  
 オルガノのリン酸エステルであることを特徴  
 とするインク組成物。

## 3. 発明の詳細な説明

〔発明の技術分野〕

本発明はインクジェット・プリンタに用いられ  
 るインク組成物に関し、さらに詳しくはコゲー  
 ション特性(kogation properties)が改善された  
 サーマル・インクジェット・プリンタに用いられ  
 るインク組成物に関するものである。

〔従来技術とその問題点〕

サーマル・インクジェット・プリンタは通常  
 コンピュータとともに使用される他の方式のプ  
 リンタと対比して低コスト、高品質で比較的ノイ  
 ズのないオプションを提供する。このようなプ  
 リンタはブレナム(plenum)から入ってくるインク  
 の出口を備えたチャンバ内に抵抗素子を使用して  
 いる。ブレナムはインクを貯蔵するインク貯めに連  
 結される。複数のこのような抵抗素子はプリント

ヘッド内でプリミティブ(primitive)と呼ばれる特定のバターンで配列される。各抵抗素子はインクをプリント媒体に向って噴射するノズルプレート中のノズルに連結される。プリントヘッドとインク貯めの組立全体はインクジェット・ペンを構成する。

操作時には、各抵抗素子は導電性トレースを介してマイクロプロセッサに接続され、電流運搬信号が1個またはそれ以上の選択された素子を加熱する。この加熱によってチャンバ内のインク中にバブルを生成し、ノズルからプリント媒体に向けて噴射される。このように、所与のプリミティブで特定の順序で配列された複数の抵抗素子を活性化(firing)することにより、文字数字キャラクタが形成され、空白が塗りつぶされ(area-fill)、媒体上に他のプリント能力が与えられる。

このようなサーマル・インクジェット・プリンタに使用されるインクに関する問題は、数十万回または数百万回の噴射を行なう抵抗素子を繰返し活性化することによりインクを分解し、その結果

として抵抗素子の表面を汚す可能性があるということである。このプロセスは抵抗素子表面上に残留物(residue)(koga)が堆積すると定義される「コゲーション」(kogation)として知られている。この残留物の堆積により、ペン性能が低下することがある。

このようなコゲーションを減少させる努力の中で様々なインク組成物とその製造方法が開発されてきた。例えば、サーマル・インクジェット・プリンティングにおいて用いられる水性インクに通常使用する陰イオン染料(スルホネートまたはカルボキシレート)においては、一般にナトリウムが対イオンとして使用される。しかしながら、ナトリウム対イオンを含む染料は一般に良好なプリント品質を提供するが、ナトリウム対イオンはコゲーション問題に起因していることが明らかである。

一つの解決策は部分的に、あるいは全面的にナトリウムを除去することである。良好な結果が得られる代替の対イオンとしてリチウムとテトラ

メチルアンモニウムが考えられていた。

コゲーションを減少させ、故により長い寿命で、最小の付加的なプロセスで低コストの化学薬品を使用するインクの開発に対する要求が依然としてある。

#### (発明の目的)

本願発明の目的は、上述の問題点を解消し、安価で製造が容易なコゲーションを減少させたインク組成物を提供することにある。

#### (発明の概要)

本発明によれば、オキシ陰イオンが添加剤として作用し、陽イオン染料の場合には置換対イオンとして作用し、サーマル・インクジェット・プリンタのインクに使用する際、コゲーションを著しく減少させる。本願発明に用いられるオキシ陰イオンは1個または複数の電荷を帯びている。

上述の添加剤の添加により、ヒューレット・パカード・カンパニー製の DeskJet プリンタ等に用いられるインク・ペンの寿命を延ばすため実質的にコゲーションを除去する。さらに、このよ

うな添加剤は負に荷電した水溶性官能基、例えばスルホネート基とカルボキシレート基を有する染料を含むインク組成物におけるコゲーションを防止することができる。

#### (発明の実施例)

本発明の実施によって利点を得られるインク組成物はビヒクルと染料を含む。このビヒクルの典型的なものとしてグリコールまたはグリコールエーテルおよび水などの1つまたはそれ以上の水混和性有機化合物が含まれる。染料は陰イオン染料または陽イオン染料のいずれであってもよい。染料はそれに限定されることはないが、約1~12%(重量)の範囲の量で、ビヒクル/染料系、所望の光学濃度等に依存する。典型的には、染料濃度は約2~6重量%である。ここに示されているすべての量は特に指示しない限り重量を単位とするものである。

本発明の実施例で特に用いられるものとして、ICI染料286、287で、好ましくは50/50重量%の混合物である。しかしながら、周知の染料をその代

わりに用いることも可能である。

特定の水混和性有機化合物およびそれらの濃度は本発明の一部分を構成するものではない。しかしながら、このような化合物の実施例としてはエチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリエチレングリコールなどのグリコールと2-ピロリドンなどのピロリドンが含まれる。通常、グリコールは約50重量%まで存在することができ、より典型的には約10重量%までで、残りのバランスをとるものは水である。ピロリドンは、通常、約7~10重量%の量で存在し、残りバランスとして水を含む。

他の添加剤を本願発明に係るインク組成物に添加してもよく、よく知られているように殺菌剤、殺細菌剤、pH調節剤などがある。このような添加剤及びビヒクルと染料を含む材料は通常市販されているものに見られる純度のものである。

本発明では、オキソ陰イオンを含む化合物を添加するとコゲーションが著しく減少し、完全に除去することさえできる。このようなオキソ陰イオ

ンとしてはリン酸塩( $\text{PO}_4^{3-}$ と $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ の両方)およびリン酸エステル(モノオルガノ、 $\text{ROPO}_3^{2-}$ とジオルガノ、 $(\text{RO})_2\text{PO}_3^{2-}$ の両方)が含まれる。リン酸エステルについては、Rはアルキル基または芳香族基である。ジオルガノリン酸塩におけるR基は同じでも異ってもよい。オルガノR基は様々な官能基で置換することもできる。本発明の好適な一実施例に用いるオキソ陰イオンは更に以下のものを含む。より好ましい順に並べると、ヒ酸塩( $\text{AsO}_4^{3-}$ )、モリブデン酸塩( $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{4-}$ )、硫酸塩( $\text{SO}_4^{2-}$ )、亜硫酸塩( $\text{SO}_3^{2-}$ )および、シュウ酸塩( $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ )イオンである。これらのイオン以外の陰イオンは好ましい効果を得ることができないこともある。例えば、硝酸塩イオンとチオシアン酸塩イオンは前述のICI染料を用いた場合効果がない。ここに使用されているように、オキソ陰イオンは種々の元素が酸素と結合し、水溶液中で負の電荷を全体として帯びている種の陰イオンである。

現在のところ最も効果的な添加剤はリン酸塩であり、2塩基性( $\text{HPO}_4^{2-}$ )、1塩基性( $\text{H}_2\text{PO}_4^{1-}$ )

としてか、二リン酸塩などのポリリン酸塩またはリン酸エステルとして添加される。

溶液中のリン酸塩の種類はインク組成物のpHによって決定される。pHの範囲が8~9のとき(主としてICI染料を含有するインク組成物について)には、1塩基性リン酸塩と2塩基性リン酸塩の両方に対して顕著な種類は $\text{HPO}_4^{2-}$ である。

第1図には、10重量%の2-ピロリドンよりなるビヒクルと0.2重量%のホウ酸ナトリウムと2.2重量%のICI染料286、287(NH $_4^+$ 型)の50/50混合物とバランスをとる水を含むインク組成物においてコゲーション特性を示す。pHは水酸化アンモニウムによって8.5に調節した。このインク組成物では、添加剤を全く使用せず、第1図から明らかなように使用開始時すぐにこのインク組成物の小滴の体積(重量によって測定)が著しく減少する。

比較のために、0.1重量%のリン酸アンモニウムを含む同じベースのインク組成物についてのコゲーション特性の結果を第2図に示す。リン酸アンモニウムの添加によって一定の小滴体積のイン

ク組成物を得ることができる。このインク組成物は300万サイクル以上までも実質的に平坦な特性を裏証している。

対イオンの選択は、そのことがコゲーションの減少に悪影響を及ぼさないという以外ではあまり重要ではない。好適な陽イオンとしてアルカリ金属、アンモニウムおよびアルキルアンモニウム等が含まれる。特に効力のある化合物はリン酸アンモニウムである。リン酸塩イオンは適切な塩基による中和を伴ってリン酸( $\text{H}_3\text{PO}_4$ )として添加することもできる。

本発明のコゲーション減少(kogation-reducing)添加剤(陰イオン)の濃度は、オキソ陰イオンをベースとして約9mg/l~14重量%の範囲である。有効ではあっても約9mg/l以下の濃度は数百万回の噴射まで安定なインク組成物の小滴容量を得るには十分でない。約14重量%以上の濃度ではこれ以上の利点を得ることはできない。オキソ陰イオンの濃度は0.01~1重量%の範囲であることが好ましい。

先に指摘したように、コゲーションはペン性能を劣化させる。ペン性能の低下はペンから噴射された小滴を測定(秤量)することによってモニタすることができる。小滴体積の変化は抵抗素子残留物を形成することになる。

特定の理論の助けを借りなくとも、コゲーション効果はインクの染料および/または分解生成物が抵抗素子表面上に吸着されることに起因することが考えられている。吸着された染料または分解生成物の出現と増加は明らかに噴射されたインク組成物の容量を減少させる。本発明に用いる添加剤は吸着プロセスを除外するかあるいは減少させるものである。

リン酸アンモニウムを比較的低濃度(0.02~0.5重量%)でインク組成物に添加すると、何百万の小滴について一定の小滴体積を得ることができる。例えば、このような量のリン酸アンモニウムを含有するインク組成物は、インク組成物の小滴体積が少なくとも3,000万滴まで一定に維持されることを示した。リン酸アンモニウムを含まない同様

なインク組成物は、第1図と第2図で前述したように一定の小滴体積を有しない。

リン酸アンモニウムを添加しないインク組成物と添加したインク組成物を使用した抵抗素子の実験は、リン酸塩を含まないインク組成物が僅か500万サイクルの噴射で抵抗素子に大量の残留物(コガ)が形成され、そして、リン酸塩を含むインク組成物が本質的に約2.倍のサイクル数(1,000万)の噴射に対しても抵抗素子表面に汚れない(clean)ことが明らかである。

オージェ電子分光法は抵抗体の残留物は主に炭素を含むことが観測された。例えば、窒素、酸素および硫黄等の他の元素は、比較的低濃度である。リン酸塩を含有しないインク組成物に露出した抵抗素子表面には(吸着された染料に応じて)厚い炭素層および/またはインク分解生成物が付着するが、リン酸塩を含むインク組成物に露出した抵抗素子表面には少量のリンと抵抗素子極めて薄い炭素層(carbon layer)しか付着しない。リン酸塩が表面に吸着されてその上に染料および/または

インク組成物の分解生成物が吸着されることを防ぐものと思われる。

前述の事実が、コゲーションのプロセスは可逆的であることを示唆するものであることは興味深い。実際、リン酸塩を含まないインク組成物を使用して数百万サイクルまでの噴射を行うことにより、ペンにコゲーションが生じ、小滴体積がかなり減少した。これらのペンにリン酸塩を含むインク組成物を補充するとペン性能は完全に回復する。すなわち、小滴体積は約140PLの「正常レベル」まで上昇する。

インク組成物のpHは本願明細書で詳述したICI染料の実施例に対して一段のpH調節剤を使用して約3~10の範囲に、好ましくは約8~9の範囲に調節される。

本発明で用いられるオキソ陰イオンの添加剤はサーマル・インクジェット・プリンタに用いられるインク組成物としての用途が期待される。

#### 実施例 1

本実施例においては、リン酸塩を含むインク組

成物の調製について説明する。

インク組成物は、10重量%の2-ピロリドンよりなるビヒクルと緩衝剤である0.2重量%のホウ酸ナトリウムとバランスをとった脱イオン水と2.2重量%のICI染料286,287の50/50混合物を含む。一塩基性リン酸アンモニウム( $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ )を前述のインク組成物に添加し、その中で0.1重量%の濃度となるように添加した。初期pHは濃縮した水酸化アンモニウムを用いて8.5に調節した。

#### 実施例 2

実施例1で調製したインク組成物を1,000万サイクルまでのコゲーションについて試験をおこなった。添加剤の有効性を評価するために用いられるパラメータは小滴体積である。この試験では、ペンから噴射される小滴を収集して化学天秤の天秤皿で秤量した。平均の重量を得て通常はピコリットル(PL)で表す小滴体積と定義する。本実施例における試験はある範囲の性能(0E)を得るため、ノズルから小滴を噴射するのに必要なエネルギーを上まわる三つの異なるエネルギー(15%、30%およ

び45%)について行った。通常の操作条件下で所与のブリックおよび所与のペンでは、ペンは単一のエネルギーで動作する。

結果を以上述べたように第2図に示す。第2図(および第1図)において、破線は15%OEを表わし、太い実線は30%OEを表わし、細い実線は45%OEを表わしている。

#### 実施例 3

比較のために、実施例1と同様なインク組成物を調製した。が、リン酸アンモニウムを除外した。インク組成物を実施例2と同様な方法で試験をおこなった。結果を前にも述べた第1図に示す。

リン酸アンモニウムを含まないインク組成物は非常に短いサイクル数内でコゲーションが明らかに見られた。そして、リン酸アンモニウムを含むインク組成物は少なくとも1,000万サイクルまではコゲーションに対して安定である。

#### 実施例 4

リン酸ジメチル(55重量%)とリン酸モノメチル(45重量%)との混合物をビヒクル中のピロリ

ドンの量が7.5重量%であること以外は実施例3と同じインク組成物に添加した。リン酸エステルの全濃度は0.5重量%で、インク組成物のpHは8.5に調節した。このインク組成物は480万サイクルまでの試験において安定な小滴体積を得た。

#### 実施例 5

5.5重量%のジエチレングリコールよりなるビヒクルとバランスをとる水の中にナトリウム型のDIRECT BLACK 168(1.9重量%)を含むように調製したインク組成物に0.2重量%のリン酸アンモニウムを添加し、優れた結果が得られた。900万サイクルまでの試験において小滴体積は一定であった。

#### 実施例 6

5.5重量%のジエチレングリコールよりなるビヒクルとバランスをとる水の中にリチウム型のACID RED27(3重量%)とマゼンタ染料を含むように調製したインク組成物に、0.5重量%のリン酸ジメチル(55重量%)とリン酸モノメチル(45重量%)の混合物を添加した。480万サイクルま

での試験をおこなった結果、すべてのエネルギーについて小滴体積が安定したインク組成物を得た。

#### 実施例 7

5.5重量%のジエチレングリコールよりなるビヒクルとバランスをとる水の中にACID RED27(3重量%)を含むように調製したインク組成物に0.2重量%のリン酸アンモニウムを添加した。約160PLに集まる初期の上昇の後、すべてのエネルギー(15%、30%、45%OE)について小滴体積が安定したインク組成物を得た。それぞれのOE曲線は異なる速度で上昇し、45%OEでは40万サイクル後に、30%OEでは140万サイクル後に、そして15%OEでは約300万サイクル後に安定となった。これは、ある初期の「ブレイク・イン期間(break-in period)」の後にはリン酸塩が高いレベルでの小滴体積を安定化させて優れた結果をもたらすことを示すものである。

以上のように、サーマル・インクジェット・プリンタに用いるインク組成物についてコゲーションの減少もしくは除去のための添加剤を開示した。

本発明において様々な変形および変更が可能であり、このような変形および変更は本願発明を逸脱することなく実施可能なことは当業者にとって明らかである。

#### (発明の効果)

以上説明したように、本発明により安価な添加剤を調製し、添加するだけで、インク組成物のコゲーションを従来よりもさらに減少させることができる。さらに、本発明の広範囲の染料およびインク溶媒に適用可能である。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は従来のインク組成物のコゲーション特性を示すグラフ。

第2図は本発明の一実施例であるインク組成物のコゲーション特性を示すグラフ。

出願人 ヒューレット・パカード・カンパニー  
代理人 弁理士 長谷川 次男

Fig. 1.

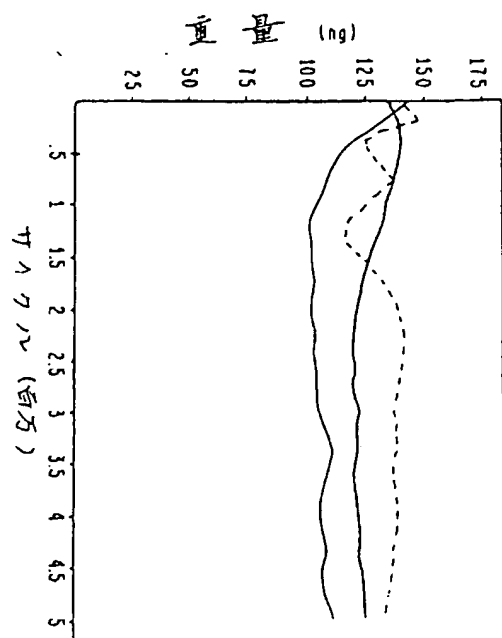
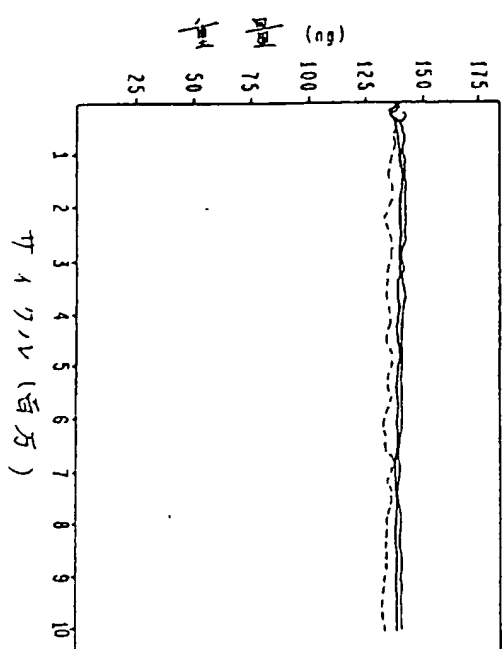


Fig. 2.





This Page is inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record

## BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLORED OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REPERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images problems checked, please do not report the problems to the IFW Image Problem Mailbox**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**